统计物理
(—非平衡统计初步、涨落理论)

黄月新

大湾区大学理学院

2024 年 12 月 23 日

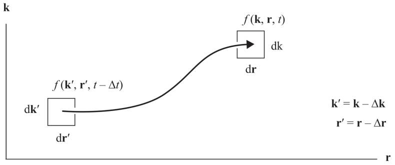
Outline

玻尔兹曼方程

$$\frac{\partial f(\mathbf{k},\mathbf{r},t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}$$

- 粒子运动引起的分布函数的变化，漂移项 (drift term)
- 粒子碰撞引起的分布函数的变化，碰撞项 (collision term)

玻尔兹曼方程



相空间大小不变

$$\mathrm{d}\mathbf{k}'\,\mathrm{d}\mathbf{r}' = \mathrm{d}\mathbf{k}\,\mathrm{d}\mathbf{r}$$

粒子在 $t' = t - \Delta t$ 的状态 $\leftrightarrow$ 粒子在 t 的状态

$$f(\mathbf{k},\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{k}\,\mathrm{d}\mathbf{r} = f(\mathbf{k}',\mathbf{r}',t-\Delta t)\,\mathrm{d}\mathbf{k}'\,\mathrm{d}\mathbf{r}'$$

展开到一阶

$$f(\mathbf{k},\mathbf{r},t) = f(\mathbf{k},\mathbf{r},t) - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}\cdot\Delta\mathbf{k} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\cdot\Delta\mathbf{r} - \frac{\partial f}{\partial t}\cdot\Delta t$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{drift}} = -\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}\cdot\dot{\mathbf{k}} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\cdot\dot{\mathbf{r}}$$

玻尔兹曼方程

- $\frac{\hbar \mathrm{d}\mathbf{k}}{\mathrm{d}t}$ 表示粒子受到的外力
- $\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t}$ 表示粒子的速度

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{drift}} = -\left[\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{e}{\hbar}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \mathbf{v}\right]$$

- 右边第一项：外场
- 右边第二项：扩展

玻尔兹曼方程

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int \mathrm{d}\mathbf{k}' \left\{ W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \left[f(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \left(1 - f(\mathbf{k}, \mathbf{r})\right)\right] - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \left(1 - f(\mathbf{k}', \mathbf{r})\right)\right] \right\}$$

如果散射过程是微观可逆的: $W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int \mathrm{d}\mathbf{k}' \, W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[f(\mathbf{k}', \mathbf{r}) - f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right]$$

玻尔兹曼方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\left[\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{e}{\hbar}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \mathbf{v}\right] + \int \mathrm{d}\mathbf{k}'\, W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\left[f(\mathbf{k}', \mathbf{r}) - f(\mathbf{k}, \mathbf{r})\right]$$

- 上式即为玻尔兹曼方程
- 电流密度

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\mathbf{k}\, e\mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$$

- 能量流密度

$$Q(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\mathbf{k}\, E(\mathbf{k})\mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$$

玻尔兹曼方程

稳态响应

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = 0$$

$$\to \left[\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}\right] f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$$

考虑在位置 $\mathbf{r}$ 的分布

$$f = f^0 + f^{(1)}$$

若没有外场存在

$$\left(\frac{\partial f^0}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = 0$$

玻尔兹曼方程

$$\left[\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}\right] \left(f^0 + f^{(1)}\right) = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$$

Linear Boltzmann equation

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar}\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} - \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{v} \times \mathbf{B}\right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f^{(1)} - \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^{(1)}$$

玻尔兹曼方程

$$\left[\mathbf{v}(\mathbf{k})\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}+\dot{\mathbf{k}}\cdot\frac{\partial f}{\partial\mathbf{k}}\right]\left(f^0+f^{(1)}\right)=\left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}$$

Linear Boltzmann equation

$$\mathbf{v}(\mathbf{k})\cdot\frac{\partial f^0}{\partial\mathbf{r}}+\frac{e}{\hbar}\mathbf{E}\cdot\frac{\partial f^0}{\partial\mathbf{k}}=\left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}-\frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{v}\times\mathbf{B}\right)\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}f^{(1)}-\mathbf{v}(\mathbf{k})\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}f^{(1)}$$

This linearized equation is difficult to solve

玻尔兹曼方程

由于 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$ 的量纲是 1/[时间]，对于弱场的微扰，我们可以假设它的结果是某个特征时间的倒数

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f(\mathbf{k},\mathbf{r}) - f^0(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\tau_{\mathbf{k}}} = -\frac{f^{(1)}(\mathbf{k})}{\tau_{\mathbf{k}}}$$

- 均匀的散射，与 $\mathbf{r}$ 无关
- 这里的负号表示如果没有微扰存在，系统会回到 f^0
- τ_k 即为弛豫时间 (relaxation time)

$$f(\mathbf{k},\mathbf{t}) = f^0(\mathbf{k}) + Ae^{-t/\tau_{\mathbf{k}}}$$

玻尔兹曼方程

由于 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$ 的量纲是 $1/$[时间]，对于弱场的微扰，我们可以假设它的结果是某个特征时间的倒数

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f(\mathbf{k},\mathbf{r}) - f^0(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\tau_{\mathbf{k}}} = -\frac{f^{(1)}(\mathbf{k})}{\tau_{\mathbf{k}}}$$

- 均匀的散射，与 $\mathbf{r}$ 无关
- 这里的负号表示如果没有微扰存在，系统会回到 f^0
- τ_k 即为弛豫时间 (relaxation time)

$$f(\mathbf{k},\mathbf{t}) = f^0(\mathbf{k}) + Ae^{-t/\tau_{\mathbf{k}}}$$

- 在 $t > \tau_{\mathbf{k}}$ 后系统回到平衡
- $\tau_{\mathbf{k}}$: 移除微扰后回到平衡点的特征时间

玻尔兹曼方程

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar}\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}} - \frac{e}{\hbar}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f^{(1)} - \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^{(1)} \quad (*)$$

玻尔兹曼方程

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar}\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} - \frac{e}{\hbar}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f^{(1)} - \cancel{\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^{(1)}} \quad (*)$$

玻尔兹曼方程

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar}\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} - \frac{e}{\hbar}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f^{(1)} - \cancel{\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^{(1)}} \quad (*)$$

定义

$$f^{(1)} = -\left(\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

得到 (*) 右边的项

$$\left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f^{(1)}}{\tau_{\mathbf{k}}} = \left(\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\tau_{\mathbf{k}}}$$

$$-\frac{e}{\hbar}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{e}{\hbar}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{k}}$$

玻尔兹曼方程

(*) 左边的项

$$\mathbf{v}\cdot\frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]$$

$$\frac{e}{\hbar}\mathbf{E}\cdot\frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar}\mathbf{E}\cdot\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} = e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}(\mathbf{k})\left(\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)$$

玻尔兹曼方程

代入 (*)，得到

$$T(\mathbf{r})\mathbf{v}(\mathbf{k})\cdot\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\left[\frac{\varepsilon(\mathbf{k})-\mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})}\right]+e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}(\mathbf{k})=\frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{v}(\mathbf{k})\times\mathbf{B}\right)\cdot\frac{\partial\phi(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\partial\mathbf{k}}+\frac{\phi(\mathbf{k},\mathbf{r})}{\tau_{\mathbf{k}}}$$

- (*) 左右两边都包含 $\frac{\partial f^0}{\partial\varepsilon}$ $\rightarrow$ 费米面附近性质
- 解 $\phi(\mathbf{k},\mathbf{r})$ 即可以得到近稳态的分布函数

Electrical conductivity

考虑温度和化学势都是常数，同时 $\mathbf{B}=0$，得到

$$\phi(\mathbf{k}) = e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}(\mathbf{k})\tau_{\mathbf{k}}$$

分布函数

$$f^{(1)} = -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\phi(\mathbf{k}) = -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}(\mathbf{k})\tau_{\mathbf{k}}$$

得到电流密度

$$\mathbf{j} = \frac{g}{(2\pi)^3}e\int \mathrm{d}\mathbf{k}\,\mathbf{v}(\mathbf{k})f^{(1)} = \frac{ge}{8\pi^3}\int \mathrm{d}\mathbf{k}\,\mathbf{v}(\mathbf{k})\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}(\mathbf{k})\tau_{\mathbf{k}}$$

- f^0 不会诱导电流，只有 $f^{(1)}$:

Electrical conductivity

Let $\mathbf{E} = (E_x, 0, 0)$, then

$$
\begin{aligned}
\sigma_{xx} &= \frac{ge^2}{8\pi^3} \int \mathrm{d}\mathbf{k}\, v_x v_x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{\mathbf{k}} \\
&= \frac{ge^2}{8\pi^3} \frac{m^3}{\hbar^3} \int \mathrm{d}\mathbf{v}\, v_x v_x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{\mathbf{k}}, \qquad \text{利用} \quad m\mathbf{v} = \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \\
&= \frac{ge^2 m^3}{8\pi^3 \hbar^3} \int v^2 \sin\theta \, \mathrm{d}v \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\phi \, v^2 \cos^2\theta \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau_k \quad \text{（化成球坐标）} \\
&= \frac{ge^2 m^3}{8\pi^3 \hbar^3} \frac{2}{3} 2\pi \int_0^\infty \mathrm{d}v\, v^4 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau_k \\
&= \frac{ge^2 m^3}{6\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon \frac{1}{\sqrt{2m\varepsilon}} \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{\mathbf{k}}, \qquad \text{利用} \quad \varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 \\
&= \frac{ge^2}{3\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{\mathbf{k}}
\end{aligned}
$$

Electrical conductivity

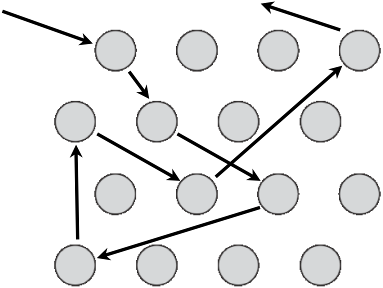
- $T = 0\,\mathrm{K} \to \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$，由于自旋自由度 $g = 2$

$$\sigma_{xx} = \frac{2e^2}{3\pi^2\hbar^3}(2m)^{1/2}\,\varepsilon_F^{3/2}$$

把 $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}$ 代入，整理得到

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2}{m}\tau_k$$

Electrical conductivity in classical view



- 平均自由程 $\lambda = v_t \tau$

$$v_t \approx 10^5\,\mathrm{m/s}, \quad \tau \approx 10^{-14}\,\mathrm{s}, \quad \lambda \approx 1\,\mathrm{nm}$$

- 电子受到的电磁力 $F = \mathbf{E}e$, 导致的速度 $v = \frac{F}{m}\tau = Ee\tau/m_e$ (drift velocity)

$$\text{mobility} : \mu = \frac{e\tau}{m_e}, \quad \text{conductivity} : \sigma = nev/E = n\mu e$$

Electrical conductivity

Classical view

电子被看作自由粒子;
牛顿力学;
电导是电子在电场下漂移速度导致的效应;

不能解释导体、绝缘体

Boltzmann formulism

电子被看成波包在周期势场运动;
波包运动方程、量子力学;
涉及能带的概念，可以解释导体和绝缘体;
周期势的存在，电子需要引进有效质量;

可以研究一些较弱的量子效应

Electrical conductivity

电导与温度的关系主要是依赖于 τ

- 电子-声子相互作用，玻色分布

$$\langle n(T)\rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

- 声子越多，τ 越小

$$\tau \propto \langle n(T)\rangle^{-1}$$

- 高温极限：$T > T_D$

$$\langle n(T)\rangle \sim \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

  所以 $\sigma(T) \sim 1/T$, $\rho(T) \sim T$

- 极低温：$\tau \sim T^{-5}$

Thermo-electric transport

Set $\mathbf{B} = 0$:

$$T\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{T} \right) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\tau_{\mathbf{k}}}$$

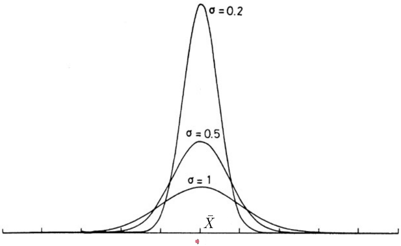
得到

$$\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left[T \left(-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{T^2} \nabla T - \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) + e\mathbf{E} \right]$$

电流密度

$$\mathbf{j} = \frac{1}{4\pi^3} \int [\mathrm{d}\mathbf{k}] \left(-\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \right) \phi(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) e$$

Outline



由玻尔兹曼关系，平衡态的熵 $\bar{S}$ 和系统的微观状态数的极大值 Ω_m

$$\bar{S} = k_B \ln \Omega_m$$

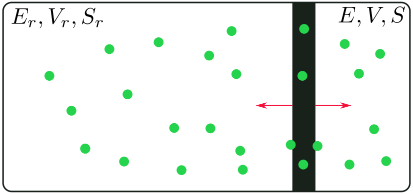
据等概率原理，出现熵极大的概率 W_m 与 Ω_m 成正比，

$$W_m = C\Omega_m = Ce^{\frac{\bar{S}}{k_B}}$$

由此，系统熵出现偏差 $\Delta S = S - \bar{S}$ 的概率为

$$W(\Delta S) = Ce^{\frac{S}{k_B}} = Ce^{\frac{\Delta S + \bar{S}}{k_B}} = W_m e^{\frac{\Delta S}{k_B}}$$

准热力学理论



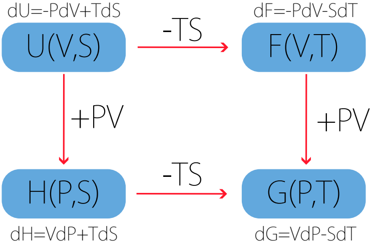
考虑一个系统与一个大热源接触

- 具有确定的能量 $E_0 = E + E_r \rightarrow \Delta E_r = -\Delta E$
- 确定的体积 $V_0 = V + V_r \rightarrow \Delta V_r = -\Delta V$

则系统熵出现偏差 ΔS_0 的概率为

$$W(\Delta S_0) = W_m e^{\frac{\Delta S + \Delta S_r}{k_B}}$$

准热力学理论



$$\Delta S_r = \frac{\Delta E_r + P\Delta V_r}{T} = -\frac{\Delta E + P\Delta V}{T}$$

得到

$$W(\Delta S_0) = W_m e^{\frac{T\Delta S - \Delta E - P\Delta V}{k_B T}} \tag{1}$$

对上式指数上的 ΔE 一阶展开为零，这里展开到二阶

$$\Delta E = -P\Delta V + T\Delta S + \frac{1}{2}(-\Delta P\Delta V + \Delta T\Delta S)$$

代入 (1) 得到，

$$W = W_m e^{\frac{\Delta P\Delta V - \Delta T\Delta S}{2k_B T}}$$

准热力学理论

$$
\begin{array}{rcrcr}
+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & = & -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & = & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\
+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & = & +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & = & \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \\
+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T & = & +\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & = & -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \\
-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T & = & +\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & = & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}
\end{array}
$$

Maxwell 关系

$$
W = W_m e^{\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2k_B T}}
$$

这里有四个变量，但是只有两个是独立的，选 T 和 V 为自变量，则 ΔS 和 ΔP 可以表示成

$$
\begin{aligned}
\Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V \\
\Delta P &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V
\end{aligned}
$$

$$
W(\Delta T, \Delta V) = W_m \exp\left\{-\frac{C_V}{2k_B T^2}\Delta T^2 + \frac{1}{2k_B T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2\right\}
$$

准热力学理论

利用高斯积分就能得到温度和体积的涨落

$$\begin{aligned}
\overline{(\Delta T)^2} &= \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} (\Delta T)^2 W(\Delta T, \Delta V)\, \mathrm{d}(\Delta T)\, \mathrm{d}(\Delta V)}{\iint_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta T, \Delta V)\, \mathrm{d}(\Delta T)\, \mathrm{d}(\Delta V)} = \frac{k_B T^2}{C_V} \\
\overline{(\Delta V)^2} &= \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 W(\Delta T, \Delta V)\, \mathrm{d}(\Delta T)\, \mathrm{d}(\Delta V)}{\iint_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta T, \Delta V)\, \mathrm{d}(\Delta T)\, \mathrm{d}(\Delta V)} \\
&= -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = k_B T V \kappa_T \\
\overline{\Delta T \Delta V} &= 0
\end{aligned}$$

- 等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
- 强度量 T 的涨落 $\overline{(\Delta T)^2} \propto \frac{1}{C_V}$ 与粒子数 N 成反比，广延量 V 的涨落 $\overline{(\Delta V)^2} \propto V$ 与粒子数成正比。
- 相对涨落 $\frac{\overline{(\Delta T)^2}}{T^2} = \frac{k_B}{C_V}$，$\frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = \frac{k_B T \kappa_T}{V}$ 都与粒子数成反比。
- 温度越高，粒子的平均动能越大，因此涨落越高。
- 等压热容越大，同样的热能变化造成的温度变化越小，因此对应温度涨落减小。
- 而等温压缩系数 κ_T 越小，表明系统越“紧”，对应同样的作用造成体积的涨落也就越小。

准热力学理论

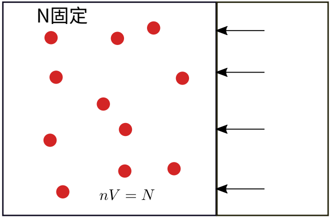
也能得到压强和熵的涨落

$$
\begin{aligned}
\overline{(\Delta S)^2} &= k_B C_P \\
\overline{(\Delta P)^2} &= -k_B T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \\
\overline{\Delta S \Delta P} &= 0
\end{aligned}
$$

也可以得到各个变量之间的关联

$$
\begin{aligned}
\overline{\Delta T \Delta S} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta T \Delta V} = k_B T \\
\overline{\Delta P \Delta V} &= -k_B T \\
\overline{\Delta S \Delta V} &= k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
\overline{\Delta T \Delta P} &= \frac{k_B T^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V
\end{aligned}
$$

准热力学理论



粒子数 N 固定，利用 $nV = N$，可以得到

$$\frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta V}{V} = 0$$

得到涨落的关系

$$\frac{\overline{(\Delta n)^2}}{n^2} = \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = \frac{k_B T}{V}\kappa_T$$

准热力学理论

$$\Delta E = C_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

- 粒子数不变：能量的涨落

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta E)^2} &= C_V^2 \overline{(\Delta T)^2} + 2C_V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \overline{\Delta T \Delta V} + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2 \overline{(\Delta V)^2} \\ &= k_B T^2 C_V + k_B T V \kappa_T \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2\end{aligned}$$

由两部分组成：温度涨落引起的能量涨落，体积涨落引起的能量涨落。

- 转到体积不变

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T$$

$$\begin{aligned}\rightarrow \overline{(\Delta E)^2} &= k_B T^2 C_V + \frac{N^2}{V} k_B T \kappa_T \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T^2 \\ &= kT^2 C_V + \overline{(\Delta N)^2} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T^2\end{aligned}$$

第一项是温度引起的能量涨落，第二项是系统与外界交换粒子引起的涨落。

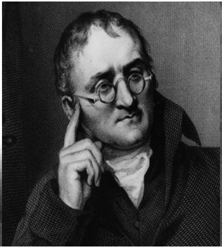
Outline

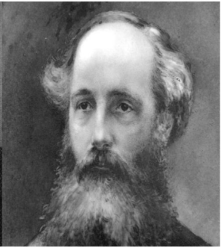
布朗运动

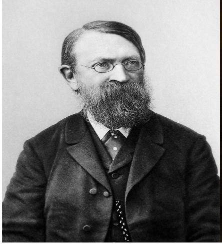
- 1827 年，苏格兰植物学加罗伯特 · 布朗发现水中的花粉不停地作不规则运动
- 分子的振动 (1863, 维纳)？微观范围的流动？受到周围分子不平衡的碰撞 (德尔索)？
- 麦克斯韦和玻尔兹曼建立的气体分子运动论：抛弃了对单个分子的追踪，而用大量分子的统计进行分析
- 1900 年：原子分子理论还存在争议
  - 热力学第二定律是单向的，与牛顿力学不相容
  - 原子不可能观测到（不可证伪）
- 爱因斯坦：使物体是原子组成的这个假设，可以与具体的物理现象相结合
- Perrin（布朗运动实验）和 Svedberg（超显微镜观测金溶胶布朗运动）分别获得 1926 年的诺贝尔物理和化学奖

原子的争论

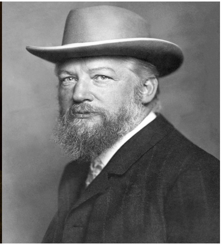

Avogadro


John Dalton


Maxwell


Ernst Mach


Planck


Ostwald

爱因斯坦的处理

粒子密度 $n = f(x,t)$，假设在时间 τ 内，单个粒子位置变化 Δ，则

$$\mathrm{d}n = n\phi(\Delta)\mathrm{d}\Delta, \quad \phi(\Delta) = \phi(-\Delta)$$

得到时间 $t+\tau$ 的分布

$$f(x,t+\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x+\Delta,t)\phi(\Delta)\mathrm{d}\Delta$$

展开

$$\begin{aligned} f(x,t+\tau) &= f(x,t) + \frac{\partial f(x,t)}{\partial t}\tau + \dots \\ f(x+\Delta,t) &= f(x,t) + \frac{\partial f(x,t)}{\partial x}\Delta + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2}\Delta^2 + \dots \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\partial f(x,t)}{\partial t}} = \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2\tau}\phi(\Delta)\mathrm{d}\Delta} \boxed{\frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2}}$$

- 扩散系数 D

Barometric distribution

假设不同位置 x 的粒子位移偏移为 $\delta x(x)$，$\rho = \frac{n}{V}$ 为粒子密度

$$\delta E = -\int \boxed{K\rho}\, \delta x \mathrm{d}x$$

熵变化 $\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$，系统已经达到平衡，温度不变

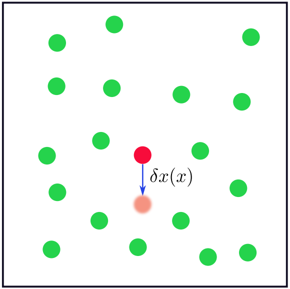
$$\delta S = \int \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}\delta x = \int \frac{R}{N_A}\rho \left(\frac{\partial \delta x}{\partial x}\right) \mathrm{d}x = -\int \boxed{\frac{R}{N_A}\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)} \delta x \mathrm{d}x$$

这里用到 Maxwell 关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$，和理想气体的关系
$P = \frac{RT}{V}\frac{n}{N_A} = \frac{RT}{N_A}\rho$

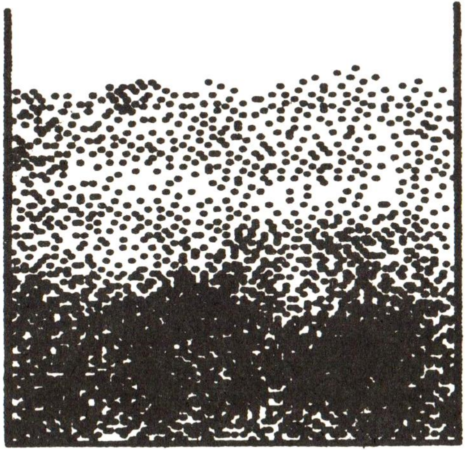
由 $\delta F = -T\delta S + \delta E = 0$ 可得

$$-K\rho + \frac{RT}{N_A}\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{K}{k_B T}x} = \rho_0 e^{-\frac{mg}{k_B T}x}$$



Barometric distribution



动态平衡

$$J = \rho\nu = -D\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x} \to \nu = \frac{D}{k_B T}mg$$

斯托克斯 (George Stokes) 公式，阻尼力

$$f = -\alpha\nu = -6\pi\eta a\nu$$

得到扩散系数

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A}$$

1. 正比于温度 T
2. 与粒子质量无关
3. 若已知其它参数，可以通过实验测得 N_A

皮兰的实验 (1908)

显微镜下观测一个布朗粒子的运动，每隔时间 τ 测量粒子的位移 Δx，在时间 $t = p\tau$ 内

$$
\begin{aligned}
x &= \sum_{i=1}^{p} \Delta x_i \\
x^2 &= \sum_{i,j=1}^{p} \Delta x_i \Delta x_j = \sum_{i=1}^{p} (\Delta x_i)^2 + \sum_{i,j\neq i} \Delta x_i \Delta x_j
\end{aligned}
$$

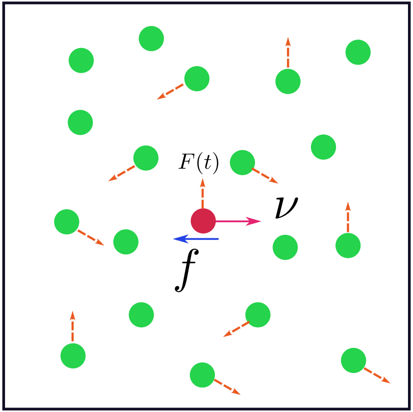
$$
\overline{x^2} = \sum_{i=1}^{p} \overline{(\Delta x_i)^2} = p\overline{(\Delta x)^2} = \frac{t}{\tau}\overline{(\Delta x)^2}
$$

得到

$$
\overline{(\Delta x)^2} = 2D\tau
$$

- 皮兰的实验中，每隔 30s 测量一次位移，证实了上面的结论
- 如果实验中已知扩散系数，则可以求出玻尔兹曼常数，皮兰的实验得到 $k_B = 1.215 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
- 皮兰使用质量相差 1500 倍的粒子，得到 k_B 的值在实验误差内是相同的

朗之万理论



- 黏滞力 $f = -\alpha\nu$，阻尼系数 $\alpha = 6\pi a\eta$ 与布朗粒子的半径成正比，η 为流体的黏滞系数
- $F(t)$ 来自流体分子无规则运动施加在布朗粒子上的涨落力

朗之万理论

现在考虑简单的一维系统，无外场存在

$$m\ddot{x} = -\alpha\dot{x} + X(t)$$

上式两边乘以 x，注意到 $\ddot{x} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x^2 - \dot{x}^2$，$x\dot{x} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2$，方程化为

$$m\left(\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2 t}{\mathrm{d}\overline{x^2}^2} - \overline{\dot{x}^2}\right) = -\frac{\alpha}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{x^2} + \overline{xX(t)}$$

涨落力是随机、无规则的，则 $\overline{xX(t)} = 0$，$\overline{\frac{1}{2}m\dot{x}^2} = \frac{1}{2}k_BT$ 代入上式，得到

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\overline{x^2} + \frac{\alpha}{m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{x^2} - \frac{2k_BT}{m} = 0$$

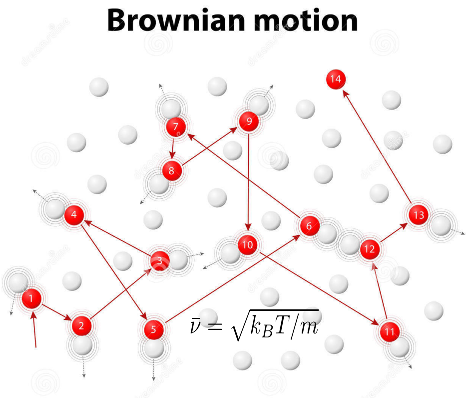
解为

$$\overline{x^2} = \frac{2k_BT}{\alpha}t + C_1 e^{-\frac{\alpha}{m}t} + C_2$$

设初始条件 $\overline{x^2(0)} = 0$，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{x^2(0)} = 0$

$$\overline{x^2} = \frac{2k_BT}{m(\alpha/m)^2}\left[\frac{\alpha}{m}t + (e^{-\frac{\alpha}{m}t} - 1)\right]$$

朗之万理论



- 时间很短时，$\frac{\alpha}{m}t \ll 1$，有 $\overline{x^2} \approx \frac{k_B T}{m}t^2$，即粒子的瞬时速度为 $\bar{\nu} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$
- 若 $\frac{\alpha}{m}t \gg 1$，则涨落 $\overline{x^2} \approx \frac{2k_B T}{\alpha}t \equiv 2Dt$
- 其中 $D = k_B T/\alpha = \frac{k_B T}{6\pi a \eta}$ 就是布朗运动的扩散系数，与温度成正比，与黏滞系数成反比，与质量无关

爱因斯坦-斯莫卢霍夫斯基理论理论

爱因斯坦把布朗运动看成是一个无规行走问题：一维系统内，假设时间 t 内，布朗粒子碰撞次数为 n，朝前运动次数为 $\frac{1}{2}(n+m)$，朝后运动次数为 $\frac{1}{2}(n-m)$ 的概率为

$$p_n(m) = \frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)!\left(\frac{n-m}{2}\right)!}\left(\frac{1}{2}\right)^n$$

n 为固定的，容易知道 Δm 只能是 2，

$$\begin{aligned}\overline{m} &= \sum_{m=-n}^{n} m p_n(m) = 0 \\ \overline{m^2} &= \sum_{m=-n}^{n} m^2 p_n(m) = n\end{aligned}$$

n 是正比于时间 t 的，这与上面的朗之万理论符合，若两次碰撞的距离为 δx(平均自由程)，时间间隔为 τ，则

$$\overline{x^2} = \overline{m^2\delta x^2} = n\delta x^2 = \frac{t}{\tau}\delta x^2$$

对比得到 $D = \frac{\delta x^2}{2\tau}$。

斯特林公式

$$n! \approx \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n \to \ln n! \approx n(\ln n - 1) + \frac{1}{2}\ln(2\pi n)$$

对 $p_n(m)$ 取对数

$$\ln p_n(m) \approx (n+\frac{1}{2})\ln n - \frac{1}{2}(n+m+1)\ln[\frac{1}{2}(n+m)]$$
$$-\frac{1}{2}(n-m+1)\ln[\frac{1}{2}(n-m)] - n\ln 2 - \frac{1}{2}\ln(2\pi)$$

假设 $n \gg m$，可以对 m 进行展开，取其低阶项

$$\begin{aligned}\ln p_n(m) &\approx \ln\frac{2}{\sqrt{2\pi n}} - \frac{m^2}{2n} \\ \to p_n(m) &= \sqrt{\frac{2}{\pi n}}e^{-\frac{m^2}{2n}} \to \sqrt{\frac{2}{\pi\frac{t}{\tau}}}e^{-\frac{(x/\delta x)^2}{2t/\tau}} \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi t/\tau}}e^{-\frac{x^2}{2t\delta x^2/\tau}} \qquad (2)\end{aligned}$$

爱因斯坦-斯莫卢霍夫斯基理论理论

注意到 $\Delta m = 2$，概率分布化为

$$\begin{aligned} p_n(m)\mathrm{d}m &= p_t(x)\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{2}\frac{x}{\delta x}\right) \\ &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{\delta x^2 \pi t/\tau}}e^{-\frac{x^2}{2t\delta x^2/\tau}}\,\mathrm{d}x \\ &= \sqrt{\frac{1}{4\pi D t}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,\mathrm{d}x \end{aligned}$$

求 x^2 的平均为

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x)\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{1}{4\pi D t}}\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,\mathrm{d}x = 2Dt$$

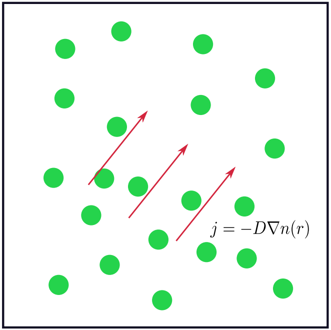
扩散理论

若流体中布朗粒子的密度 $n(r,t)$ 不均匀，自然会导致粒子有往某一特定方向流动的趋势，可由菲克定律得到

$$j(r,t) = -D\boldsymbol{\nabla} n(r,t)$$

配合连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r,t) + \boldsymbol{\nabla} \cdot j(r,t) = 0$$



得到一维系统的扩散方程

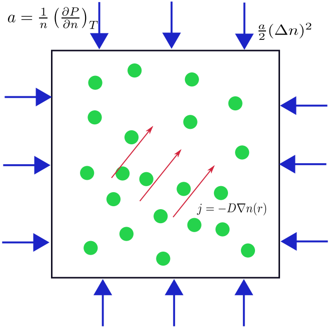
$$\frac{\partial}{\partial t} n(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2} n(r,t)$$

通过傅立叶变换，可以得到它的解为

$$n(x,t) = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Outline

涨落的空间关联



- 用 f 表示系统的自由能密度，$\Delta f = f - \overline{f}$ 表示自由能密度的偏差
- 假设粒子数密度 n 存在涨落，我们可以把 f 在 Δn 和密度梯度 $\boldsymbol{\nabla} n$ 中进行泰勒展开
- 这里 $\overline{f}$ 是系统自由能密度的统计平均，是系统自由能密度的一个极小值
- 展开中的一次项 Δn 系数必然是 0
- 对于 $\boldsymbol{\nabla} n$ 同样有这种结论：各向同性，不可能有 $\boldsymbol{\nabla} n$ 的线性项

$$f(\Delta n, \boldsymbol{\nabla} n) = \overline{f} + \frac{a}{2}(\Delta n)^2 + \frac{b}{2}(\boldsymbol{\nabla} n)^2$$

涨落的空间关联

$$a=\left(\frac{\partial^2 f}{\partial n^2}\right)_T=\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T>0$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_T=-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_T\\ &= -\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T\left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_T\\ &= -\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T\frac{1}{V}\frac{-N}{n^2}=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T\end{aligned}$$

$\mathrm{d}F=-P\mathrm{d}V-S\mathrm{d}T+\mu\mathrm{d}N$

- a 描述系统的“松弛”程度：同样的自由能变化，a 越大，引起的 Δn 越小，说明系统越硬，即 κ_T 越小
- b 描述涨落引起的流的强度：同样的自由能变化，b 越大，引起的流 ∇n 越小，说明关联越强，因此关联长度越长

涨落的空间关联

把 $\Delta n = \frac{1}{V}\sum_k n_k e^{ik\cdot r}$ 进行傅立叶变换

$$
\begin{aligned}
(\Delta n)^2 &= \frac{1}{V^2}\sum_{k,k'} n_k^* n_{k'} e^{-i(k-k')\cdot r} \\
(\boldsymbol{\nabla} n)^2 &= \frac{1}{V^2}\sum_{k,k'} n_k^* n_{k'} k\cdot k' e^{-i(k-k')\cdot r}
\end{aligned}
$$

得到

$$
f(\Delta n, \boldsymbol{\nabla} n) = \frac{1}{2V^2}\sum_{k,k'} n_k^* n_{k'}\left(a + bk\cdot k'\right) e^{-i(k-k')\cdot r}
$$

积分，得到自由能的表达式

$$
\Delta F = \frac{1}{2V^2}\sum_{k,k'}(a+bk\cdot k')\int e^{-i(k-k')\cdot r}\mathrm{d}r = \frac{1}{2V}\sum_k (a+bk^2)|n_k|^2
$$

得到系统自由能出现偏差 $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ 的概率

$$
W(\Delta F) \propto e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}} = \prod_k \exp\left\{-\frac{1}{2Vk_BT}(a+bk^2)|n_k|^2\right\}
$$

$$
\overline{|n_k|^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} W(\Delta F)|n_k|^2 \mathrm{d}n_k}{\int_{-\infty}^{\infty} W(\Delta F)\mathrm{d}n_k} = \frac{Vk_BT}{a+bk^2}
$$

涨落的空间关联

定义关联函数

$$g(r)=\overline{[n(r)-\bar{n}]\,[n(0)-\bar{n}]}$$

$$\begin{aligned}
|n_k|^2 &= \iint \mathrm{d}r\mathrm{d}r'\,[n(r)-\bar{n}]\,[n(r')-\bar{n}]\,e^{-ik\cdot(r-r')}\\
\to \overline{|n_k|^2} &= \iint \mathrm{d}r\mathrm{d}r' g(|r-r'|)e^{-ik\cdot(r-r')}\\
&= \int \mathrm{d}r' \int \mathrm{d}r g(R)e^{-ik\cdot R}\equiv V g_k
\end{aligned}$$

可以看出 $g_k=\frac{1}{V}\overline{|n_k|^2}$ **是关联函数** $g(r)$ **的傅立叶变换，则**

$$\begin{aligned}
g(r) &= \frac{1}{V}\sum_k g_k e^{ik\cdot r}=\frac{1}{V^2}\sum_k \overline{|n_k|^2}e^{ik\cdot r}\\
&= \frac{k_BT}{V}\sum_k \frac{1}{a+bk^2}e^{ik\cdot r}\\
&\to \frac{k_BT}{(2\pi)^3}\int \frac{1}{a+bk^2}e^{ik\cdot r}\mathrm{d}k\\
&= \frac{k_BT}{4\pi b}\frac{1}{r}e^{-r/\xi}
\end{aligned}$$

其中 $\xi=\sqrt{\frac{b}{a}}$ **为关联长度。**

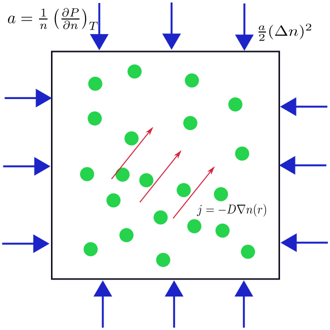
涨落的空间关联

粒子数涨落

$$
\begin{aligned}
\overline{(N-\bar{N})^2} &= \iint \mathrm{d}r\mathrm{d}r' \overline{[n(r)-\bar{n}]\,[n(r')-\bar{n}]} \\
&= \iint \mathrm{d}r\mathrm{d}r' g(r-r') \\
&= V\int \mathrm{d}R g(R) = \frac{Vk_BT}{4\pi b}\int \frac{1}{R}e^{-R/\xi} \\
&= \frac{Vk_BT}{b}\xi^2
\end{aligned}
$$

配合前面的结论 $\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N^2} = \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = \frac{k_BT}{V}\kappa_T$

涨落的空间关联



$$\kappa_T = \frac{1}{b}\left(\frac{V}{\bar{N}}\right)^2\xi^2=\left(\frac{V}{\bar{N}}\right)^2\frac{1}{a}=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T$$

- 只与 Δn 的系数 a 有关，与 b 无关
- 系数 $a=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T$ 描述的是系统内的松弛程度
- a 越大，压缩系数越小，说明系统越“紧”，很难对它进行压缩
- 系数 b 描述的是系统的关联强度
- 关联长度越大，说明系统很“松”，对应系统的压缩系数越大（更容易压缩）

小结

- 玻尔兹曼方程
- 涨落准热力学关系
- 布朗运动

总结

统计

宏观性质

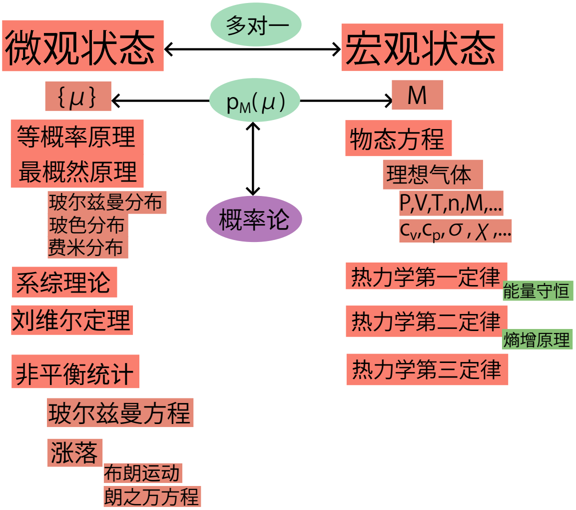
我们看得到的现象

微观性质

我们看不到的现象

- 是物理学的一个重要分支，主要探索大量粒子（如原子、分子等）组成的宏观系统的物理性质与微观运动规律之间的关系。
- 它建立在经典力学和量子力学等基础上，借助概率论和统计方法，从大量微观粒子遵循的基本运动规律出发，建立描述整个系统统计平均特性的数学模型。
- 揭示宏观热力学定律与微观运动规律之间的内在联系，为深入理解各种物质的相变、临界现象、以及输运过程等提供有力的理论工具。

总结



微观状态
多对一
宏观状态
$\{\mu\}$
$p_M(\mu)$
M
等概率原理
最概然原理
玻尔兹曼分布
玻色分布
费米分布
概率论
物态方程
理想气体
P,V,T,n,M,...
c_v, c_p, σ, χ,...
系综理论
刘维尔定理
非平衡统计
玻尔兹曼方程
涨落
布朗运动
朗之万方程
热力学第一定律
能量守恒
热力学第二定律
熵增原理
热力学第三定律